

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平10-308521	Japan Unexamined Patent Publication Hei 10- 308521
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)11月17日	1998 (1998) November 17*

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)11月17日	1998 (1998) November 17*

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
太陽電池モジュール用保護シート	PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR BATTERY MODULE
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
H01L 31/04	H01L 31/31
【FI】	[FI]
H01L 31/04 F	H01L 31/31 F
【請求項の数】	[Number of Claims]
6	6
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
5	5

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平9-116888	Japan Patent Application Hei 9- 116888
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成9年(1997)5月7日	1997 (1997) May 7*

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】	[Identification Number]
000005968	000005968
【氏名又は名称】	[Name]
三菱化学株式会社	<b>MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB 69-056-6740)</b>
【住所又は居所】	[Address]
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号	Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

**Inventors**

(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
小島 めぐみ	Kojima Megumi
【住所又は居所】	[Address]
茨城県牛久市東瑞穴町1000番地 三菱化学 株式会社筑波事業所内	Ibaraki Prefecture Ushiku City Higashi Mamiana-cho No. 1000 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) Tsukuba operations center *
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
武田 邦夫	Takeda Kunio
【住所又は居所】	[Address]
茨城県牛久市東瑞穴町1000番地 三菱化学 株式会社筑波事業所内	Ibaraki Prefecture Ushiku City Higashi Mamiana-cho No. 1000 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) Tsukuba operations center *

**Agents**

(74)【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
【弁理士】	[Patent Attorney]
【氏名又は名称】	[Name]
長谷川 曜司	Hasegawa Koji

**Abstract**

(57)【要約】	(57) [Abstract]
【課題】	[Problems to be Solved by the Invention]
温度や湿度などの変動の大きい環境下でも長 期間に安定に性能を発揮できる太陽電池モジュ ール用の保護シートを提供する。	protective sheet for solar battery module which even under environment whose temperature and humidity or other fluctuation is large in long period can show performance in stability isoffered.
【解決手段】	[Means to Solve the Problems]

太陽電池モジュールの保護層として用いる、表面に珪素酸化物薄膜が形成されたフッ素樹脂フィルム層を含むシートであって、該シートの酸素透過率が  $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下、水蒸気透過率が  $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、光線透過率が 80%以上であり、且つ、珪素酸化物薄膜の厚みが 150~500 Å であり、該膜の密着強度が 200g/15mm 以上であることを特徴とする太陽電池モジュール用保護シート。

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

###### 【請求項 1】

太陽電池モジュールの保護層として用いる、表面に珪素酸化物薄膜が形成されたフッ素樹脂フィルム層を含むシートであって、該シートの酸素透過率が  $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下、水蒸気透過率が  $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、光線透過率が 80%以上であり、且つ、珪素酸化物薄膜の厚みが 150~500 Å であり、該膜の密着強度が 200g/15mm 以上であることを特徴とする太陽電池モジュール用保護シート。

###### 【請求項 2】

厚みが 10~100  $\mu\text{m}$ 、厚み精度がフィルムの幅方向及び流れ方向において各々 ±20%以下、130 deg Cでの熱収縮率が 5%以下、80 deg Cで 50g/10mm での引張伸び率が 10%以下であるフッ素樹脂フィルムを用いることを特徴とする請求項 1 の太陽電池モジュール用保護シート。

###### 【請求項 3】

珪素酸化物薄膜とフッ素樹脂フィルムとの間に、厚さ 0.005~5  $\mu\text{m}$  のアンカーコート層が介在していることを特徴とする請求項 1 又は 2 の太陽電池モジュール用保護シート。

###### 【請求項 4】

珪素酸化物薄膜が真空蒸着法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの太陽電池モジュール用保護シート。

###### 【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかの太陽電池モジュール用保護シートを光起電力素子の光照射側表面を被覆する保護層として用いることを特徴とする太陽電池モジュール。

###### 【請求項 6】

請求項 1 ないし 4 のいずれかの太陽電池モジュール用保護シートを光起電力素子の光照射側

It uses as protective layer of solar battery module with sheet which includes the fluororesin film layer where silicon oxide thin film was formed to surface , oxygen permeability of said sheet  $5\text{cc}/\text{m}^{2.2} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  or less , water vapor permeation  $5\text{g}/\text{m}^{2.2} \cdot \text{day}$  or less, light transmittance being 80% or more , at the same time, thickness of silicon oxide thin film with 150 - 500  $\mu\text{m}$ , protective sheet for solar battery module which designates that bonding strength of said film is 200 g/15mm or greater as feature

###### [Claim(s)]

###### [Claim 1]

It uses as protective layer of solar battery module with sheet which includes the fluororesin film layer where silicon oxide thin film was formed to surface , oxygen permeability of said sheet  $5\text{cc}/\text{m}^{2.2} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  or less , water vapor permeation  $5\text{g}/\text{m}^{2.2} \cdot \text{day}$  or less, light transmittance being 80% or more , at the same time, thickness of silicon oxide thin film with 150 - 500  $\mu\text{m}$ , protective sheet for solar battery module which designates that bonding strength of said film is 200 g/15mm or greater as feature

###### [Claim 2]

thickness 10 - 100  $\mu\text{m}$  , thickness precision each +/- heat shrinkage ratio with 20% or less , 130 deg C being 5% or less , 80 deg C in transverse direction and flow direction of film , protective sheet . for solar battery module of Claim 1 which designates that fluororesin film where elongation with 50 g/10mm is 10% or less is used as feature

###### [Claim 3]

In silicon oxide thin film and between fluororesin film , protective sheet . for solar battery module of Claim 1 or 2 which designates that anchor coating of thickness 0.005~5  $\mu\text{m}$  haslain between as feature

###### [Claim 4]

Silicon oxide thin film protective sheet . for solar battery module of any of Claims 1 through 3 which designates that it is something which was formed by vacuum vapor deposition method asfeature

###### [Claim 5]

solar battery module . which designates that it uses protective sheet for solar battery module of the any of Claims 1 through 4 as protective layer which sheath does illuminated side surface of the photoelectric element as feature

###### [Claim 6]

solar battery module . which designates that it uses protective sheet for solar battery module of the any of Claims 1 through

裏面を被覆する保護層として用いることを特徴とする太陽電池モジュール。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は太陽電池モジュール用保護シートに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

太陽電池は、将来期待されている新たなエネルギーの中でも、そのクリーンさと安全性と取扱い易さから特に期待が大きい。

この太陽電池の中でも、耐候性、耐衝撃性、可とう性に優れていることから、基材にステンレス等の金属基板を用いることが多い。

光起電力素子は、一般にこの金属基板上に裏面電極層、光電変換層としての半導体層、透明導電層、集電電極が形成された構成である。

##### 【0003】

太陽電池モジュールは、通常、以上の金属基板に形成した光起電力素子の表裏に保護シートを積層したような構造を探るものであるが、この太陽電池モジュールは、温度や湿度などの変動の大きい環境下でも長期間に安定に性能を発揮することが必要である以上、汎用の保護シートよりも、その透明性、軽量性、防湿性、耐熱性、耐候性、ガスバリア性などにおいてより優れた保護シートが望まれる。

##### 【0004】

この太陽電池モジュール用保護シートとしては、表面に金属酸化物薄膜を形成したフッ素樹脂フィルム層を含むシートが特に好ましいとされている(特公平 4-33146、特公平 4-76231、特公平 4-81869、特開平 5-283727、特開平 7-202236 等)。

##### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

4 as protective layer which sheath does illuminated side rear surface of the photoelectric element as feature

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

this invention regards protective sheet for solar battery module .

##### [0002]

#### [Prior Art]

solar battery comes Susumu and even in new energy which is expected, the clean with especially expectation is large from safety and the ease of handling .

From fact that it is superior in antiweathering agent , impact resistance , flexibility , there is many a thingwhich uses stainless steel or other metal substrate for substrate even in this solar battery .

photoelectric element is configuration where generally semiconductor layer , transparent conductive layer , collector as rear surface electrode layer , photoelectric conversion layer wasformed on this metal substrate .

##### [0003]

As for solar battery module , it is something which takes kind of structure whichlaminates protective sheet in front and back of photoelectric element which usually, wasformed in metal substrate above, but as for this solar battery module , above it isnecessary, even under environment whose temperature and humidity or other fluctuation is large in long period to be able to show performance in stability in comparison with common protective sheet , protective sheet which is superior in transparency , lightness , moisture-proofing property , heat resistance , antiweathering agent , gas barrier property etc is desired.

##### [0004]

As protective sheet for this solar battery module , it is assumed that sheet whichincludes fluororesin film layer which formed metal oxide thin film in surface especially isdesirable (Japan Examined Patent Publication Hei 4- 33146, Japan Examined Patent Publication Hei 4- 76231, Japan Examined Patent Publication Hei 4- 81869, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-283727, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-202236 etc).

##### [0005]

#### [Problems to be Solved by the Invention]

しかしながら、従来からの提案では太陽電池モジュールにおける保護シートの位置や層構成あるいは金属酸化物の特定等によるわずかな改良に留まり、太陽電池モジュール用としての性能改良という点ではなお満足のいくものまでには至っていない。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく、太陽電池モジュール用保護シートのフィルム層、金属酸化物薄膜の原料、製造方法、更には得られる保護シートとしての物性について総合的な解析検討を鋭意実施した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、太陽電池モジュールの保護層として用いる、表面に珪素酸化物薄膜が形成されたフッ素樹脂フィルム層を含むシートであつて、該シートの酸素透過率が  $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下、水蒸気透過率が  $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、光線透過率が 80%以上であり、且つ、珪素酸化物薄膜の厚みが  $150\text{~}500\text{\AA}$  であり、該膜の密着強度が  $200\text{g}/15\text{mm}$  以上であることを特徴とする太陽電池モジュール用保護シートに存する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の保護シートの基本構造は、珪素酸化物薄膜とフッ素樹脂フィルム層を含むものある。

本発明で用いられるフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、四フッ化エチレン-エチレン共重合体(ETFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、四フッ化エチレン-パールルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、四フッ化エチレンポリ塩化三フッ化エチレン(PCTFE)等が挙げられるが、好ましくはPVF、PVDF及びETFEである。

本発明の保護シートのフッ素樹脂フィルム層は、かかるフッ素樹脂のフィルムが使用される。

#### 【0008】

フッ素樹脂フィルムとしては、保護シートの製造方法における種々の因子の影響があり限定的なものではないが、好ましくは、フィルム厚みが  $10\text{~}100\mu\text{m}$ 、厚み精度がフィルムの幅方向及び

But, from in until recently proposition location and it remains the layer configuration or metal oxide of protective sheet in solar battery module in little improvement, with such as specific furthermore in point, performance improvement asone for solar battery module it has not reached to any which it is satisfied.

#### 【0006】

##### 【Means to Solve the Problems】

this inventor etc, in order that above-mentioned problem is solved, the starting material , manufacturing method , of film layer , metal oxide thin film of protective sheet for solar battery module furthermore as protective sheet which is acquired is something which arrives in result and this invention which diligence execute overall analysis examination concerning the property .

Namely, it uses this invention, as protective layer of solar battery module with sheet which includes fluororesin film layer where silicon oxide thin film was formed to the surface , oxygen permeability of said sheet  $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  or less , water vapor permeation  $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  or less, light transmittance being 80% or more , at same time, thickness of silicon oxide thin film with  $150\text{~}500\text{\AA}$ . It exists in protective sheet for solar battery module which designates that bonding strength of said film is  $200\text{g}/15\text{mm}$  or greater as feature.

#### 【0007】

##### 【Embodiment of the Invention】

You explain in detail concerning below this invention .

As for basic structure of protective sheet of this invention , there is a silicon oxide thin film and some which include fluororesin film layer .

polyvinyl fluoride (PVF), polyvinylidene fluoride (PVDF), tetrafluoroethylene -ethylene copolymer (ETFE), tetrafluoroethylene -hexafluoropropylene copolymer (FEP), tetrafluoroethylene - [paaruruoroarukirubinirueeteru] copolymer (PFA), you can list tetrafluoroethylene poly chloride trifluoroethylene (PCTFE) etc, as fluororesin which is usedwith this invention , but it is a preferably PVF, PVDF and ETFE .

As for fluororesin film layer of protective sheet of this invention , film of this fluororesin isused.

#### 【0008】

As fluororesin film , there is influence of various factor in manufacturing method of the protective sheet they are not limiting ones. preferably , film thickness  $10\text{~}100\mu\text{m}$  , thickness precision each +/- heat shrinkage ratio with 20% or

流れ方向において各々±20%以下、130 deg Cでの熱収縮率が5%以下、80 deg Cで50g/10mmでの引張伸び率が10%以下の物性を有するものであり、特に好ましくは、フィルム厚みが20-70 μm、厚み精度がフィルムの幅方向及び流れ方向において各々±15%以下、130 deg Cでの熱収縮率が3%以下、80 deg Cで50g/10mmでの引張伸び率が6%以下の物性を有するものである。

なお、熱収縮率は、長さ100mmのフィルムを130 deg Cで5分処理した際の値を採用し、引張伸び率の測定はJIS K7127を採用する。

所望のフィルム強度を得るためににはフィルム厚みを通常上記の範囲とする必要がある。

また、シート化した際の高いガスバリア性や層間の高密着性を発現するためには厚み精度に特に留意する必要があり、厚み精度低下はフィルムの巻じわ増加を意味し、シート物性を顕著に低下させる。

更に、熱収縮率や引張伸び率が大きいと保護シートのしわや亀裂の原因となりやすく、シート物性の低下を招く。

#### 【0009】

以上のフッ素樹脂フィルムには、珪素酸化物薄膜を形成するに先立ち、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理などの表面処理を施すことが通常必要である。

フッ素樹脂フィルムは、一般的に表面が濡れ難く接着剤による他フィルムとの積層がしにくいとされているからである。

また、珪素酸化物薄膜とフッ素樹脂フィルムは直接積層してもよいが、通常、両層の間に、アンカーコート層が介在させることが好ましい。

層間の密着性を向上させることができ、また、保護シートとしてのガスバリア性を更に向上させること可能であるからである。

アンカーコート層の材質としてはポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂あるいはアルキルチタネートなどが用いられる。

これらは単独で使用してもよいが、2種類以上を併用してもよい。

また、シランカップリング剤や紫外線吸収剤等の添加剤を加えてもよい。

less, 130 deg C being 5% or less, 80 deg C in transverse direction and flow direction of film, being something where elongation with 50 g/10mm has property of 10% or less, particularly preferably, film thickness 20 - 70; μm, thickness precision each +/- heat shrinkage ratio with 15% or less, 130 deg C being 3% or less, 80 deg C in transverse direction and flow direction of film, it is something where elongation with 50 g/10mm has property of 6% or less.

Furthermore, heat shrinkage ratio, film of length 100mm case where 5 min it treated with 130 deg C adopts value, as for measurement of the elongation adopts JIS K7127.

In order to obtain desired film strength, it is necessary to designate film thickness as above-mentioned range usually.

In addition, case where making sheet it does in order high [gasubaaria] characteristic and to reveal high adhesiveness of interlayer, it is necessary especially to consider to thickness precision, thickness precision decrease volume of the film \*\* means increase, sheet property decreases to remarkable.

Furthermore, when heat shrinkage ratio and elongation are large, protective sheet present\* and it is easy to become cause of crack, decrease of the sheet property causes.

#### 【0009】

It is usually necessary to form silicon oxide thin film to precede fluororesin film above, to administer corona treatment, flame treatment, plasma treatment, glow discharge treatment, surface roughening or other surface treatment.

Because fluororesin film, is assumed that surface is difficult to do to bedifficult to get wet laminate of other film generally with the adhesive.

In addition, it is possible to laminate silicon oxide thin film and the fluororesin film directly, but it is desirable usually, between both layers, for anchor coating to lie between.

adhesion of interlayer it to be possible to improve, in addition, because gas barrier property as protective sheet furthermore improving it is possible.

It can use polyester resin, urethane resin, acrylic resin, vinyl modified resin, epoxy resin, modified styrene resin, modified silicon resin or other thermosetting resin or alkyl titanate etc as material of anchor coating.

It is possible to use these with alone, but it is possible to jointly use 2 kinds or more.

In addition, including silane coupling agent and ultraviolet absorber or other additive it is good.

アンカーコート層の厚みは、通常  $0.005\text{--}5\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.01\text{--}1\mu\text{m}$  の範囲である。

アンカーコート層が薄すぎると塗布むらができる、ガスバリア性が向上しにくく、一方、厚すぎると密着性が悪くなり、ガスバリア性もかえって低下する場合があるので好ましくない。

アンカーコート層を形成する方法としてはグラビアコート法、リバースコート法等の各種樹脂塗布方法が挙げられる。

#### [0010]

本発明の保護シートにおいて、珪素酸化物薄膜は、フッ素樹脂フィルムの表面に、直接的にあるいはアンカーコート層を介して間接的に形成する。

珪素酸化物薄膜としては、酸化珪素単独でもよいが、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化スズなどのその他の金属酸化物との混合物を用いることもできる。

珪素酸化物薄膜の厚みは、太陽電池モジュール用ということで高度のガスバリア性が要求されるので、 $150\text{--}500\text{\AA}$ 、好ましくは  $200\text{--}400\text{\AA}$  の範囲とする。

厚みが  $150\text{\AA}$  未満ではガスバリア性が概して不十分であり、一方、厚みが  $500\text{\AA}$  を超える場合はコスト高となるばかりではなく、珪素酸化物薄膜は若干黄色を呈し光透過性が低下し、更には耐候性が低下することがあるので好ましくない。

なお、珪素酸化物薄膜としてその他の金属酸化物を併用した場合の薄膜の厚みは、金属酸化物混合物としての薄膜の厚みを意味する。

#### [0011]

以上の珪素酸化物薄膜の形成は、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD 法など公知の任意の方法で行うことができるが、ガスバリア性等に優れた高性能の膜が安定に成膜され、且つ、成膜の生産性が高いという点で真空蒸着法が好ましい。

真空蒸着で珪素酸化物薄膜を形成する場合には、雰囲気に酸素ガスや水蒸気を導入すると、生成する薄膜の透明性を向上させることができる。

この場合には、雰囲気の圧力が  $1 \times 10^{-5}\text{--}1 \times 10^{-3}\text{Torr}$  の範囲にあるようにガスの導入を行なう

thickness of anchor coating is range of usually  $0.005\text{--}5\mu\text{m}$ , preferably  $0.01\text{--}1\mu\text{m}$ .

When anchor coating is too thin, application unevenness being possible, gas barrier property to be difficult to improve, when on one hand, it is too thick, the adhesion to become bad, because there are times when also gas barrier property decreases rather it is not desirable.

You can list gravure coating method, reverse coating or other various resin application method as method which forms the anchor coating.

#### [0010]

In protective sheet of this invention, in surface of fluororesin film, directly or through anchor coating, it forms silicon oxide thin film, in indirect.

As silicon oxide thin film, it is good even with silicon oxide alone, but it is possible also to use blend of aluminum oxide, magnesium oxide, tin oxide or other other metal oxide.

Because as for thickness of silicon oxide thin film, high-level gas barrier property is required with one for solar battery module, it makes range of  $150\text{--}500\text{\AA}$  and preferably  $200\text{--}400\text{\AA}$ .

thickness under  $150\text{\AA}$  gas barrier property being insufficient generally, when on one hand, thickness exceeds  $500\text{\AA}$ , it keeps becoming high cost, the silicon oxide thin film to display yellow somewhat, optical transparency to decrease, because furthermore there are times when antiweathering agent decreases, it is not desirable.

Furthermore, thickness of thin film when other metal oxide are jointly used as silicon oxide thin film means thickness of thin film as metal oxide blend.

#### [0011]

Can form silicon oxide thin film above, with method of option of the public knowledge such as vacuum vapor deposition method, sputtering method, CVD method to do, vacuum vapor deposition method is desirable in point that, but high performance film which is superior in gas barrier property etc film formation makes stable, at same time, productivity of film formation is high.

When silicon oxide thin film is formed with vacuum vapor deposition, when oxygen gas and water vapor are introduced into atmosphere, transparency of thin film which is formed it can improve.

In case of this, in order for pressure of atmosphere to be arange of  $1 \times 10^{-5}\text{--}1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ ,

のが好ましい。

圧力が  $1 \times 10^{-3}$ Torr 以上となると、生成する薄膜のガスバリア性が低下し、また、圧力を  $1 \times 10^{-5}$ Torr 以下にしようとすると生産性が低下するので好ましくない。

#### [0012]

本発明の保護シートは、以上のような本発明の保護シートは、以上のような、表面に珪素酸化物薄膜が形成されたフッ素樹脂フィルム層を含むものであり、太陽電池モジュール用として特に好適な特定物性として、該シートの酸素透過率が  $5 \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下、水蒸気透過率が  $5 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、光線透過率が 80%以上であり、且つ、珪素酸化物薄膜の密着強度が  $200 \text{g}/15\text{mm}$  以上であることを特徴とする。

また、前記の諸物性の特に好ましい範囲は、酸素透過率が  $2 \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下、水蒸気透過率が  $2 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、光線透過率が 85%以上であり、且つ、珪素酸化物薄膜の密着強度が  $250 \text{g}/15\text{mm}$  以上である。

かかる物性を有するシートを得るためにには、原料や製造条件を適宜選択することが必要となる。

#### [0013]

太陽電池モジュール用保護シートとしては高度なガスバリア性が要求され、例えば、水蒸気透過率の上昇は防湿性低下を意味し、これにより太陽電池の出力特性が大幅に低下することになるので好ましくない。

また、光線透過率の低下は太陽電池のエネルギー効率を低下させることとなるのでこれも好ましくない。

更に、珪素酸化物薄膜の密着性が悪いと太陽電池を長期使用した際のガスバリア性低下が生じ易かったり、シートの剥離や亀裂を招き易いことになるので好ましくない。

#### [0014]

実際の太陽電池モジュールでは、金属基板に形成した光起電力素子の周りを接着層が覆い、その外側として光照射側表面と裏面を被覆する保護層が存在するが、本発明の保護シートはこの表面と裏面のどちらの面にも使用することができます。

it is desirable to introduce gas .

When pressure becomes  $1 \times 10^{-3}$ Torr or more , gas barrier property of thin film which is formed to decrease, in addition, when it tries to designate pressure as  $1 \times 10^{-5}$ Torr or less because productivity decreases, it is not desirable.

#### [0012]

As for protective sheet of this invention , like above as for protective sheet of the this invention , like above, being something which includes fluororesin film layer where the silicon oxide thin film was formed to surface , oxygen permeability of said sheet  $5 \text{ cc } / \text{m}^{2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}}$  or less , water vapor permeation  $5 \text{ g/m}^{2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}}$  or less, light transmittance being 80% or more as one for solar battery module as the especially preferred specific property , at same time, It designates that bonding strength of silicon oxide thin film is  $200 \text{ g}/15\text{mm}$  or greater as feature.

In addition, as for range where aforementioned property especially are desirable, oxygen permeability  $2 \text{ cc } / \text{m}^{2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}}$  or less , water vapor permeation  $2 \text{ g/m}^{2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}}$  or less, light transmittance being 85% or more , at same time, bonding strength of silicon oxide thin film is  $250 \text{ g}/15\text{mm}$  or greater .

In order to obtain sheet which possesses this property , it becomes necessary to select starting material and manufacturing condition appropriately.

#### [0013]

high-level gas barrier property to be required as protective sheet for solar battery module , rise of for example water vapor permeation to mean moisture-proofing property decrease, because it means that output characteristic of solar battery decreases greatly because of this it is not desirable.

In addition, because decrease of light transmittance [ehenerugii ] efficiency of solar battery means with to decrease, this it is not desirable.

Furthermore, when adhesion of silicon oxide thin film is bad, casewhere solar battery is done long-term use gas barrier property decrease easy to occur,because it means to be easy to cause exfoliation and crack of the sheet it is not desirable.

#### [0014]

Among actual solar battery module , adhesive layer covers surroundings of photoelectric element which was formed in metal substrate , protective layer which sheath does illuminated side surface and the rear surface as outside surface exists, but you can use protective sheet of this invention for both aspect of this surface and rear surface .

ここに、前記接着層としては、特に制限はないが、酢酸ビニル-エチレン共重合体、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、エボキシ樹脂などの当面な樹脂を主成分とする接着剤を使用するのが好ましい。

#### [0015]

本発明の保護シートは、通常、珪素酸化物薄膜を酸化珪素と積層を張り合わせるのが好ましく、また、保護シートを多層使用してもよい。

また、フッ素樹脂フィルム層(A)と珪素酸化物薄膜(B)を基本構成すると、A/B/接着層/光起電力素子といった層構成の他に、A/B/接着層/A/B/接着層/光起電力素子のような層構成も可能である。

#### [0016]

なお、場合によっては本発明の保護シートには、本発明の保護シートの特徴を損なわない程度においては、A、B以外の合成樹脂を更に積層してもよく、かかるフィルムの基材であるプラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド系樹脂、ポリビニアルコールやエチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系樹脂、さらにはポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、環状ポリオレフィンなどが例示される。

#### [0017]

##### 【実施例】

以下に実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の例における測定方法を以下に示す。

##### (1) 硅素酸化物薄膜の膜厚

電子顕微鏡(日立製作所製;H-600型)により測定した。

##### (2) 酸素透過率

ASTM D3985に準拠して、酸素透過率測定装

Here, there is not especially restriction as aforementioned adhesive layer . vinyl acetate -ethylene copolymer , polyvinyl butyral , silicone resin , acrylic resin , epoxy resin or other for time being it is desirable to use adhesive whichdesignates resin as main component .

#### [0015]

As for protective sheet of this invention , usually, silicon oxide thin film it isdesirable, to paste together silicon oxide and laminate , in addition, the multilayer is possible to use protective sheet .

In addition, when fluororesin film layer (A ) with silicon oxide thin film (B ) is designatedas basic constitution , to other than layer configuration such as A/B/adhesive layer /photoelectric element , also the layer configuration like A/B/adhesive layer /A/B/adhesive layer /photoelectric element is possible.

#### [0016]

Furthermore, when depending, furthermore it is possible to protective sheet of this invention , to laminate synthetic resin other than A, B regarding the extent which does not impair feature of protective sheet of this invention , the polyethylene , polypropylene , polybutene or other polyolefin resin , polyethylene terephthalate , polyethylene -2, 6-naphthalate or other polyester resin , nylon 6 , nylon 12or other polyamide resin , poly vinyl alcohol and ethylene -vinyl alcohol copolymer or other vinyl alcohol resin , furthermore polyimide , polyetherimide , polysulfone , polyether sulfone , poly ether ether ketone , polycarbonate , polyvinyl butyral , polyarylate , annular polyolefin etc are illustrated as the plastic films which is a substrate of this film .

#### [0017]

##### 【Working Example(s)】

this invention furthermore is explained concretely below with Working Example and Comparative Example ,but this invention is not something which is limited in these Working Example .

Furthermore, measurement method in example below is shown below.

##### membrane thickness of (1) silicon oxide thin film

It measured due to electron microscope (Hitachi make; H-600 type).

##### (2) oxygen permeability

Conforming to ASTM D3985, you used oxygen permeability

置(モダンコントロール社製、OX-TRAN100)を使用し、温度 25 deg C、相対湿度 75%の条件下で測定した。

## 【0018】

## (3)水蒸気透過率

ASTM F1249に準拠して、水蒸気透過率測定装置(モダンコントロール社製、Permatran-W1)を使用して、温度 40 deg C、相対湿度 90%の条件下で測定した。

## (4)全光線透過率

JIS K7105に準じて、分光光度計を用いて測定した。

## 【0019】

## (5)珪素酸化物薄膜の密着強度評価

蒸着フィルムの蒸着面に接着剤として、東洋モートン(株)社製のウレタン系接着剤(AD-900:AD-RT5=10:1.5 の混合物)を塗布して、厚さ 50 μm の低密度ポリエチレンフィルム(東京セロファン紙(株)製、TUX-TC)をドライラミネートし、60 deg C で 3 日間エージングした。

次いで、この積層フィルムを幅 15mm、長さ 100mm の短冊状に切りだして試験片とした。

## 【0020】

試験片の蒸着フィルムと低密度ポリエチレンフィルムとの界面の一端を予め 50mm 剥離させて、両剥離面をそれぞれオートグラフ(JIS K7127)に準じる試験装置、島津製作所(株)製の DSS-100)の固定つかみ具と可動つかみ具とに、つかみ具間距離 100mm で取り付けて、可動つかみ具を引張り速度 300mm/分で 60mm 移動させ、この間にひずみ計に記録させた引張荷重の波状曲線の中心線の値を求め、試験片 3 本における平均値を密着強度(単位:g/15mm)とし、以下の判定を行った。

(判定)○:>200g, △:100~200g, ×:<100g

## 【0021】

## (6)透湿性評価

JIS C0022 の 2 に規定する装置を用い、温度 85 ± 2 deg C、相対湿度 85 ± 5%の条件下で 1000 時間放置し、放置前後の電気的性能を測定し、以下の判定を行った。

(判定)○:電気出力特性保持率>90%

measuring apparatus (Modern Controls supplied , OX-TRAN100 ), measured under the condition of temperature 25 deg C, relative humidity 75%.

## [0018]

## (3) water vapor permeation

Conforming to ASTM F1249, using water vapor permeation measuring apparatus (Modern Controls supplied , Permatran-W1 ), it measured under the condition of temperature 40 deg C, relative humidity 90%.

## (4) total light transmittance

It measured according to JIS K7105, making use of spectrophotometer .

## [0019]

## bonding strength evaluation of (5) silicon oxide thin film

application doing urethane adhesive (AD [] blend of 900:AD-RT5=10:1.5 ) of Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595 ) supplied in vapor deposited surface of the vapor deposition film as adhesive , dry laminate it did low density polyethylene film (Tohcello Co. Ltd. (DB 69-073-2433 ) make, TUX-TC ) of thickness 50;μ m , 3 -day period aging did with 60 deg C.

Next, starting cutting this multilayer film in strip of width 15mm , length 100mm , it made test piece .

## [0020]

50 mm exfoliating one end of boundary of vapor deposition film and low density polyethylene film of test piece beforehand, in fixed gripper and movable gripper of respective autograph (test equipment , Shimadzu Corporation which corresponds to JIS K7127 (DB 69-055-8747 ) make DSS [] 100), installing both peeled surfaces with gripper interval 100mm , 60 mm moving the movable gripper with stretching speed 300mm/min , it seeks value of center line of wave curve of tensile load which at this time it records to strain gauge , bonding strength (unit :g/15mm )with it does mean value in test piece 3 , It decided below.

(Decision) 0:>200g, \*: 100~200g, X :<100g

## [0021]

## (6) moisture permeability evaluation

1000 hours it left under condition of temperature 85 +/- 2 deg C, relative humidity 85 +/- 5% making use of the device which is stipulated in 2 of JIS C0022, measured electrical performance of leaving front and back, decided below.

(Decision) 0:electrical output characteristic holding ratio >90%

△:電気出力特性保持率=70~90%

×:電気出力特性保持率<70%

**[0022]**

**実施例 1~2、比較例 1~3**

フッ素樹脂フィルムとして厚みが  $25 \mu\text{m}$  の表面処理済の PVF フィルム(厚み精度がフィルムの幅方向及び流れ方向において各々約 10%、130 deg C での熱収縮率が 2%、80 deg C で 50g/10mm での引張伸び率が 5%)を用いた。

表-1において、上記 PVF フィルムにアンカーコート層を有する場合は、イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業社製、商品名;コロネート L)と、飽和ポリエステル(東洋紡社製、商品名;バイロン 300)とを 1:1 で配合した塗料を PVF フィルムにコーテーで塗布して乾燥し、厚さ約  $0.1 \mu\text{m}$  のアンカーコート層を形成させた。

**[0023]**

巻取り式真空蒸着装置を用いて、上記のフッ素樹脂フィルム(アンカーコート層がある場合はアンカーコート面)に、 $8 \times 10^{-5}$ Torr の真空中、酸化珪素(SiO、住友シチックス社製)を高周波誘導加熱方式により、成膜速度  $2000 \text{ \AA/sec}$  で蒸着させ、表-1に示す厚みの珪素酸化物を成膜したシートを製造した。

該シートの物性評価結果を表-1 に示す。

**[0024]**

**比較例 4**

前記実施例 1においてプラズマ CVD 法(成膜速度  $400 \text{ \AA/sec}$ )で珪素酸化物を成膜した以外は実施例 1と同様の方法でシートを製造した。

該シートの物性評価結果を表-1 に示す。

**[0025]**

**【表 1】**

\*:electrical output characteristic holding ratio =70~90%

X :electrical output characteristic holding ratio <70%

**[0022]**

**Working Example 1~2, Comparative Example 1~3**

thickness used PVFfilm (thickness precision in transverse direction and flow direction of film each approximately 10%, heat shrinkage ratio with 130 deg C with 2% and 80 deg C elongation with 50 g/10mm 5%) of surface-treated of 25;μm as fluororesin film .

In Table 1 , case it possesses anchor coating in above-mentioned PVFfilm , isocyanate compound (Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 ) supplied , tradename ;Coronate L ) with, paint which 1: combines saturated polyester (Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160 ) supplied , tradename ;Vylon 300 ) at1 in PVFfilm application doing with coater , it dried, formed the anchor coating of thickness approximately 0.1;μm .

**[0023]**

Making use of winding type vacuum vapor deposition device , in above-mentioned fluororesin film (When there is a anchor coating , anchor coated surface ), under the vacuum of  $8 \times 10^{-5}$ Torr , vapor deposition doing silicon oxide (SiO, Sumitomo Sitix Corporation (DB 69-055-6170 ) supplied ) with film-forming rate  $2000 \text{ \AA/sec}$  with the microwave inductive heating system , it produced sheet which film formation does silicon oxide of thickness which it shows in Table 1 .

property evaluation result of said sheet is shown in Table 1 .

**[0024]**

**Comparative Example 4**

Other than film formation doing silicon oxide with plasma CVD method (film-forming rate  $400 \text{ \AA/sec}$  ) in the aforementioned Working Example 1, sheet was produced with method which issimilar to Working Example 1.

property evaluation result of said sheet is shown in Table 1 .

**[0025]**

**【Table 1】**

表-1

	珪素 酸化物 膜厚み (Å)	アカ- コート 層の 有無	酸素 透過率	水蒸気 透過率	全光線 透過率 (%)	珪素酸化 物の密着 強度評価	耐湿 性 評価
実施例 1	300	あり	2	2	87	○	○
実施例 2	300	なし	3	4	88	○	△
比較例 1	100	あり	9	10	87	○	×
比較例 2	100	なし	10	12	88	△	×
比較例 3	800	あり	2	2	76	×	△
比較例 4	300	あり	8	11	87	○	×

注)上記表-1において、酸素透過率の単位は  
(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)、水蒸気透過率

の単位は(g/m<sup>2</sup>・day)である。

【0026】

実施例 3~4、比較例 5~6

前記実施例 1において、フッ素樹脂フィルムとして表-2に示す厚みの ETFE フィルム(厚み精度がフィルムの幅方向及び流れ方向において各々約 10%、130 deg C での熱収縮率が 2%、80 deg C で 50g/10mm での引張伸び率が 5%)を用いた以外は、同様の条件で各シートを製造した。

該シートの物性評価結果を表-2に示す。

【0027】

【表 2】

In Note: above-mentioned Table 1 , as for unit of oxygen permeability (cc / m<sup>2</sup>·day·atm ),water vapor permeation

unit is (g/m<sup>2</sup>·day).

【0026】

Working Example 3~4, Comparative Example 5~6

Other than using ETFEfilm (thickness precision in transverse direction and flow direction of film each approximately 10%, heat shrinkage ratio with 130 deg C with 2% and 80 deg C elongation with 50 g/10mm 5%) of thickness which is shown in Table 2 in aforementioned Working Example 1, as fluororessin film , each sheet was producedwith similar condition .

property evaluation result of said sheet is shown in Table 2 .

【0027】

【Table 2】

表-2

	ガス 薄膜 厚み $\mu\text{m}$	珪素 酸化物 膜厚み (Å)	アンカ- コート 層の 有無	酸素 透過率	水蒸気 透過率	全光線 透過率 (%)	珪素酸化 物の密着 強度評価	耐湿 性 評価
実施例3	50	300	あり	2	1	85	○	○
実施例4	50	300	なし	3	2	86	○	△
比較例5	25	100	あり	23	20	87	○	×
比較例6	25	800	あり	4	3	77	×	△

注)上記表-2において、酸素透過率の単位は  
(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)、水蒸気透過率  
の単位は(g/m<sup>2</sup>・day)である。

## 【0028】

## 【発明の効果】

本発明の保護シートは透明性、軽量性、防湿性、耐熱性、耐候性、ガスバリア性などの諸物性に優れているので、該保護シートを用いた太陽電池モジュールにおいては、温度や湿度などの変動の大きい環境下でも長期間に安定に性能を発揮できる。

In Note: above-mentioned Table 2 , as for unit of oxygen permeability (cc /m<sup>2</sup>>2</sup>\*day\*atm ),water vapor permeation

unit is (g/m<sup>2</sup>>2</sup>\*day ).

## 【0028】

## 【Effects of the Invention】

Because protective sheet of this invention is superior in transparency , lightness , moisture-proofing property , heat resistance , antiweathering agent , gas barrier property or other property , evenunder environment whose temperature and humidity or other fluctuation is large regarding solar battery module which uses said protective sheet , in long period performance can be shown instability.